O ZASTÓSOWANIU FOTOMETRYI

do badania

DYFUZYI W CIECZACH

PRZEZ

ZYGMUNTA WRÓBLEWSKIEGO.

KRAKÓW.
W DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Ignacego Stelcla.
1881.

Osobne odbicie z Wydziału matem.-przyr. Akad. umiej. T. VIII.

O ZASTÓSOWANIU FOTOMETRYI

do badania dyfuzyi w cieczach

PRZEZ

ZYGMUNTA WRÓBLEWSKIEGO.

§. 1.

Wszystkie zjawiska, które przedstawia nam tak zwana fizyka molekularna, dają się rozdzielić na dwie klasy: na zjawiska, zależące od sił molekularnych, jakiemi są obdarzone molekuły, a powtóre na zjawiska, zależące od ruchu, w jakim się znajdują w danéj chwili w badaném ciele jego molekuły. Dla uniknięcia wszelkiego nieporozumienia nadmienimy zaraz, że przez wyraz „molekuł“ rozumiemy tu według definicyi danéj przez Maxwella najmniejszą cząsteczkę ciała, która—gdy to ciało znajduje się w stanie gazowym—zmienia ciągle swe miejsce w przestrzeni w kierunku prostolinijnym z jednostajną prędkością niezależnie od innych cząstek tego ciała, i któréj oddzielne cząstki—jeżeli ona ma takowe—nie posiadają już tego samo-

istnego ruchu i mogą oscylować tylko wewnątrz molekułu [1]).

Z tych dwóch klas zjawisk w gazach są daleko lepiéj znane zjawiska, wynikające z ruchu postępowego molekułów. Wówczas, gdy natura molekularnych sił i prawa, podług których one działają, są nam wcale nieznane, kinetycznéj teoryi gazów udało się o tyle objaśnić zjawiska, wynikające z postępowego ruchu molekułów, że one nietylko jakościowo, lecz nawet i ilościowo mogą być wyprowadzone z teoryi. Odnosi się to szczególniéj do trzech grup zjawisk, a mianowicie: do przewodnictwa ciepła przez gazy, do wewnętrznego tarcia w gazach i do swobodnéj dyfuzyi. Na lat kilkanaście przedtém, nim te trzy grupy zjawisk były badane doświadczalnie w sposób rzeczywiście naukowy, Maxwell wyprowadził z teoryi pra-

---

[1]) Czy w ten sposób określony „molekuł“ jest identyczny z „molekułem“, do konieczności istnienia którego prowadzi rozpatrywanie chemicznych zjawisk— jest to kwestyja jeszcze nie rozstrzygnięta. Clausius w swych piérwszych pracach, tyczących się teoryi kinetycznéj gazów, przypuszcza tę identyczność, a termiczne zachowywanie się gazu chemicznie jednoatomowego, jakim jest para rtęciowa, przemawia na korzyść tego mniemania. Lecz przypuszczenie toż samo względem gazów chemicznie dwuatomowych prowadzi do wyników najzupełniéj sprzecznych z doświadczeniem. Nim tedy przyczyna téj sprzeczności zostanie wyszukaną i w zadawalniający sposób objaśnioną, będzie daleko lepiéj uważać tę kwestyję za nierozstrzygniętą i uważać molekuł kinetycznéj teoryi gazów tymczasem tylko za ilość proporcyjonalną do molekułu chemicznego.

wa, rządzące niemi. Doświadczenia, zrobione dla sprawdzenia tych praw, stwierdziły je.

Gdyby tak zwane ilości stałe, charakteryzujące te trzy grupy zjawisk, i prawa, jakim ulegają te ilości, były znane Maxwellowi przed ich wyprowadzeniem z teoryi, to nie ulega wątpliwości, że odwrotnie możnaby było dojść od tych ilości do pojęć zasadniczych o budowie gazów, na jakich opiera się teoryja kinetyczna. Przynajmniéj nam, którzy mamy przed oczami tak teoryję, jako téż i wypadki doświadczeń, ta odwrotna droga badania wydaje się rzeczą możebną.

Jeżeli tedy nasze pojęcia co do zjawisk, opierających się na ruchu postępowym molekułów gazu, są zupełnie ustalone. to tego wcale nie możemy powiedzieć o cieczach. Teoryja kinetyczna cieczy nie istnieje dotąd choćby nawet w zarysie najpobieżniejszym i najogólniejszym. Wiemy, że molekuły cieczy znajdują się również w ruchu, lecz ani o naturze tego ruchu, ani o konieczności zjawisk wynikających z niego nie mamy najmniejszego pojęcia. Nawet i tak kardynalne pytanie: czy masa molekułu pozostaje stałą, gdy ciało przechodzi ze stanu gazowego w ciekły, — innemi słowami: czy molekuł (w znaczeniu definicyi Maxwella) nie zwiększa się, gdy gaz staje się cieczą, — nie jest dotąd rozstrzygnięte.

Przyczyna tak powolnego rozwoju naszych pojęć o budowie cieczy polega na tém, że zjawiska ruchu molekułów cieczy daleko bardziéj zależą od działania sił molekularnych, aniżeli w gazach. Albowiem, gdy w gazach siły molekularne działają tylko w chwili spotkania się dwóch molekułów z sobą, a po za obrębem tego spotkania się, molekuły w gazach, nie zostając pod

działaniem żadnéj zewnętrznéj siły [1]), zachowują się wyłącznie tylko stósownie do prawa bezwładności; to w cieczach molekuły nie wychodzą nigdy po za obręb działania sił molekularnych. Ponieważ prawa działania tych sił — jak już powiedzieliśmy — nie są znane, skutkiem tego jest to, że najzdolniejsi matematycy naszego czasu, którzy poświęcili się fizyce matematycznéj, nie podejmują się wyprowadzić z zasad mechaniki rozumowéj kinetyczną teoryję cieczy: zadanie to dotychczas uważają jako nie dające się spełnić.

Autorowi téj rozprawy zdawało się już oddawna, że jeżeli ta droga jest niemożebną, to wcale tego nie można powiedzieć o odwrotnéj drodze. Gdyby nam były znane ilości stałe, charakterystyczne dla zjawisk, które wynikają z ruchu molekułów cieczy, to ze stosunków liczbowych, zachodzących między temi ilościami, a zarówno z praw, jakim te ilości ulegają, można byłoby wnioskować, o ile te stosunki podobne są do stosunków między analogicznemi ilościami w gazach, a zatém o ile własności, charakteryzujące molekuł ciała znajdującego się w stanie gazowym, są własnościami molekułu ciała znajdującego się w stanie ciekłym. Z tych podobieństw lub niepodobieństw dałyby się daléj wyprowadzić wnioski względem najelementarniejszych zjawisk, właściwych molekułowi ciała ciekłego i w ten sposób dałaby się pozyskać podstawa, która umożebniłaby utworzenie kinetycznéj teoryi cieczy.

---

[1]) Działania ciężkości można zupełnie nie uwzględniać.

§. 2.

Z trzech grup zjawisk, o których znaczeniu dla kinetycznéj teoryi gazów już była mowa, (a którémi są: rozchodzenie się ciepła, wewnętrzne tarcie i dyfuzyja), studyjowanie dwóch piérwszych doprowadziło już do niejakich, chociaż bardzo oddalonych wskazówek co do budowy cieczy. Oznaczenie tak zwanych współczynników wewnętrznego tarcia w cieczach *(Reibungscoefficient)* lub téż ilości stałych lépkości i zbadanie wpływu temperatury na liczbową wartość tych ilości, pokazało, że zjawiska wewnętrznego tarcia w cieczach polegają na zupełnie innych zasadach, aniżeli te zjawiska w gazach.

Podczas gdy wewnętrzne tarcie w cieczach zmniejsza się w miarę tego, jak temperatura ciała wzrasta [1], w gazach odwrotnie, wewnętrzne tarcie lub téż lépkość wzrasta w miarę wzrastania temperatury [2].

---

[1]) Prawo zależności téj nie jest znaném dotąd i stosunek między lépkością a temperaturą cieczy daje się wyrazić tylko przez interpolacyjną formułę, która jest dla każdéj cieczy inną.

[2]) Prawo zależności współczynnika tarcia w gazach μ od temperatury daje się wyrazić przez formułę:

$$\mu = \mu_0 \; (1 + \alpha\theta)^n$$

gdzie oznaczają:

μ_0 współczynnik tarcia przy 0°C,

α współczynnik rozszérzania się gazów,

θ temperaturę w stopniach Celsiusa.

Gdyby wykładnik n równał się jedności, współczynnik μ byłby proporcyjonalnym do bezwzględnéj temperatury, jak to wyprowadził Maxwell z teoryi. Doświadczenia pokazały, że n ma inną wartość dla każdego gazu i leży w gazach dotąd zbadanych między 0,76 a 0,98.

Przyczynę tego wzrostu współczynnika tarcia w gazach teoryja kinetyczna objaśnia najzupełniéj, sprowadzając wewnętrzne tarcie do zjawiska czysto kinematycznego, a mianowicie, że molekuły z warstwy gazu, gdzie prędkość molekularna jest większa, przechodzą do warstwy, gdzie ona jest mniejszą, i odwrotnie. Ponieważ zaś molekularna prędkość wzrasta z temperaturą, więc również wzrastać musi zjawisko, opierające się na niéj.

Malenie współczynnika wewnętrznego tarcia w cieczach ze wzrostem temperatury pokazuje od razu, że wewnętrzne tarcie w cieczach nie może być zjawiskiem czysto kinematyczném i że podług wszelkiego prawdopodobieństwa zależy od działania atrakcyjnych sił, jakiemi są obdarzone molekuły. Przypuszczenie, że natężenie tych sił zmniejsza się ze wzrostem temperatury, objaśni w zupełności wyżéj pomienioną zależność współczynnika tarcia.

Studyjowanie zjawisk rozchodzenia się ciepła w cieczach pokazało, że ciecze pod tym względem w swém zachowywaniu się okazują większe podobieństwo do ciał stałych, aniżeli do gazów.

Z tych faktów wynika jak najjaśniéj, jak pożyteczną jest ta porównawcza droga badania; lecz jednocześnie okazuje się, że studyjowanie wewnętrznego tarcia i przewodnictwa ciepła w cieczach nie może zaprowadzić nas jak nateraz daleko naprzód, i że, chcąc skorzystać z pojęć naszych o budowie gazów, potrzeba zająć się studyjowaniem zjawisk zupełnie analogicznych tak w gazach, jak i w cieczach.

Zjawiskami temi są zjawiska dyfuzyi. Jak w gazach, tak i w cieczach dają się one liczebnie wyrazić

przez ilość stałą dyfuzyi, która wzrasta ze wzrostem temperatury [1]). Uwaga więc badaczy chcących przyczynić się do zbudowania kinetycznéj teoryi cieczy powinna być głównie skierowana na ten przedmiot.

§. 3.

Chociaż zjawiska dyfuzyi w cieczach są znane od dawna, i chociaż od lat przeszło dwudziestu został podany przez Ficka środek do ścisłego studyjowania tego przedmiotu, a mianowicie zastósowanie Fourierowskiéj teoryi rozchodzenia się ciepła w ciałach stałych do przedstawiania matematycznie zjawisk dyfuzyi w cieczach, trudno znaleźć dziedzinę w całéj molekularnéj fizyce, w któréjby tak mało dotychczas osiągnięto, pomimo dość licznych usiłowań. Całą naszę wiedzę w téj mierze stanowi znajomość bardzo niedokładna ilości stałéj dyfuzyi kilkunastu soli w wodzie. Aby dać o téj niedokładności pojęcie, przytoczymy tu znane dotychczas liczby, tyczące się soli kuchennéj (Na Cl).

---

[1]) Ilość stała tak zwanéj swobodnéj dyfuzyi gazów, t. j. dyfuzyi, któréj żadna przegroda nie stoi na zawadzie, podług rachunku Maxwella musi być proporcyjonalną do kwadratu bezwzględnéj temperatury. Doświadczenia Loschmidta potwierdziły to.

Ilość stała dyfuzyi dla tej soli ma wynosić:

podług Grahama [1]	przy 5°C.	88	
" "	" 9°C.	105	
podług Ficka [2]		116	
" "	" 15°C.	108	$\times 10^{-7} \cdot \frac{Cm^2}{Sec}$
" "	" 20°C.	131	
podług Johannisjanza		53	
podług Schuhmeistera	" 10°C.	97	

Zestawienie tych liczb pokazuje już, jak niedokładnemi muszą być użyte metody. Niedokładność ta okaże się jeszcze bardziej rażącą, jeżeli zapytamy, jakie są prawa, którym ulega ilość stała dyfuzyi. Podczas gdy podług Schuhmeistera ilość ta wzrasta ze wzrostem stężenia roztworu solnego, podług H. F. Webera odwrotnie, ma ona maleć. Użyte więc przez tych badaczy metody okazują się niedostatecznemi dla zamierzonego przez nas celu. Metody te mają jeszcze ten niedostatek, że, z wyjątkiem metody Webera, wymagają do każdego doświadczenia bardzo wiele czasu: tygodni a niekiedy i miesięcy (jak metoda Ficka). Metoda Webera grzeszy znowu jednostronnością, gdyż pozwala tylko pracować z solami, z jakich może być utworzone ogniwo galwaniczne, którego siła elektrobodźcza zależy od różnicy stężenia roztworu solnego. Za pomocą tej metody była dotąd badaną dyfuzyja jednej tylko soli, a mianowicie $ZnSO_4$.

---

[1]) Podług obrachowania Stefana.

[2]) Pierwsza liczba obrachowana przez Maxwella, dwie następne przez Stefana.

Co zaś do samych badań, wykonanych dotąd za pomocą tych metod, to one nie mogą mieć dla kwestyi zajmującéj nas żadnego znaczenia, gdyż tyczą się zawsze wzajemnéj dyfuzyi dwóch ciał bardzo różnorodnych, jakiemi są roztwór solny i woda. W miarę tego, jak roztwór solny występuje z naczynia, w którém się znajdował, na miejsce jego wchodzi woda. O ile ta sprawa jest zjawiskiem kinematyczném, a o ile ona jest spowodowana siłami atrakcyjnemi, działającemi między ciałami tak różnorodnemi, jak roztwór solny i woda, nie wiadomo. Nie ulega wszakże wątpliwości, że siły atrakcyjne grają tu ważną rolę. Dostatecznie jest wziąć jednę objętość roztworu solnego i jednę objętość wody i zmieszać je, aby przekonać się, że objętość mieszaniny jest mniejszą od sumy objętości obu cieczy przed zmieszaniem. W gazach nie ma nic podobnego. Objętość mieszaniny dwóch gazów równa się zawsze sumie objętości tychże przed zmieszaniem. Z tego wypada, że studyjowanie zjawisk dyfuzyi cieczy w podobnych wypadkach również nie może służyć do celu obranego przez nas.

Potrzeba dla tego wynaleźć sposób studyjowania, że tak powiemy, dyfuzyi cieczy w saméj sobie, dyfuzyi, w któréj zjawisko kontrakcyi (t. j. zmniejszania objętości) nie występuje na jaw. Gdyby można było wynaleźć sposób studyjowania n. p. dyfuzyi wody w wodzie, badana kwestyja byłaby na właściwéj drodze; gdyż litr wody zmieszany z litrem wody, dają dwa litry wody. A ponieważ to zmieszanie jest, jak wiadomo, rzeczą możebną; więc dyfuzyja wody w wodzie musi w naturze ciągle odbywać się i zależy tylko od ruchu postępowego molekułów

wody. Chodzi więc tylko o uwidocznienie téj sprawy i o wynalezienie sposobu mierzenia téjże. Jako piérwszy krok do rozwiązania tego zadania, posłużyć może badanie rozchodzenia się wody, zabarwionéj z lekka jakimś barwnikiem, w wodzie czystéj i odwrotnie, wody czystéj w wodzie zabarwionéj. Daleko trudniéj jest wynaleźć metodę, któraby pozwoliła studyjować prawa tego rozchodzenia się i oznaczyć występujące tu ilości stałe.

Celem téj rozprawy jest opisanie metody, która pozwala rozwiązać tę kwestyję.

§. 4.

Metodę w głównych zarysach przedstawia rysunek (fig. 1). *A* jest duże naczynie szklane. Stoi ono na wymurowanym słupie w piwniczce, która wprzódy służyła za lodownię. Okienko u góry piwniczki zabite jest szczelnie, drzwi obite są materacem ze słomy. Temperatura w téj piwniczce podnosi się lub opada w ciągu dwóch dób nie więcéj nad pół stopnia Celsiusa. Na dnie naczynia *A* stawia się drugie małe naczynie szklane *B*, przewrócone dnem do góry. Potém nalewa się przekroploną wodę aż do poziomu Igo, tak, że wiérzchołek dna naczynia *B* wystaje jeszcze z wody. Nalewając wodę, wyciąga się jednocześnie powietrze z pod dna, tak, że cała przestrzeń pod *B* zapełniona jest wodą. Następnie stawia się na *B* doskonale wyrobione naczynie walcowe *C* u góry otwarte z dnem równém i prostopadłém do osi walca. Jedno z takich naczyń zrobione jest z blachy srebrnéj, inne zaś mosiężne są grubo wyzłocone. Naczynie to usta-

wia się za pomocą libelli zupełnie poziomo. Potém napełnia się takowe zabarwioną z lekka wodą tak, aby łąkotka (*meniscus*) była o ile możności wysoka, jak to rysunek w sposób przesadzony uwidocznia. Uczyniwszy to, nalewa się wodę do naczynia *A* aż do poziomu IIgo, który o mało tylko nie dostaje brzegu walca *C*. Chociaż woda przekroplona znajdowała się w piwniczce już od kilkunastu godzin i przyjęła zatém jéj temperaturę, potrzeba teraz jednak dla wyrównania zupełnego wszystkich temperatur i zupełnego uspokojenia się cieczy pozostawić przyrząd na kilka godzin samemu sobie. Gdy to nastąpiło, wlewa się z największą troskliwością trochę wody do lejka szklanego *D* w takiéj ilości, aby ona podniosła wodę w *A* do poziomu trzeciego, stojącego tylko o 2 milimetry wyżéj od brzegów walca *C*. Dla tego, aby wlanie téj wody nie wywołało prądów w naczyniu *A*, lejek *D* na końcu *E* wyciągnięty jest w rurkę prawie włoskowatą, zagiętą do góry i wstawiony jest w rurkę walcową szklaną *F*, sięgającą aż do dna naczynia *A*. Woda z lejka dostaje się tedy do *F* bardzo powoli traci swą prędkość i kierunek ruchu przez tarcie o wodę i ścianki rurki *F* i dostaje się do naczynia *A* tylko u samego dna, przez co nie wywołuje się żadne znaczne zawichrzenie w spokoju górnych warstw cieczy. Gdy powiérzchnia wody dosięga łąkotki (*meniscus*), ta ostatnia zaczyna spływać i, spływając, ochrania ciecz zawartą w walcu od wtargnięcia wody z zewnątrz.

Gdy łąkotka (*meniscus*) nie jest dostatecznie wysoka, lub gdy ściany walca nie są dosyć cienkie, wówczas może zdarzyć się, że woda na zewnątrz będzie

stała daleko wyżéj aniżeli w walcu; gdy włoskowatość zostanie ostatecznie przezwyciężona, woda zniesie nagle łąkotkę i dostawszy się do walca, zepsuje doświadczenie.

Nad naczyniem C znajduje się więc teraz warstwa cieczy zupełnie czystéj i rozpoczyna się dyfuzyja między wodą zabarwioną i czystą.

Jeżeli przypuścimy, że dyfuzyja ta odbywa się podług tychże samych praw, co i rozchodzenie się ciepła w ciałach stałych, wówczas zjawisko może być obrachowane za pomocą téjże saméj formuły, która przed cztérema laty wzięta była przez autora téj rozprawy z teoryi Fouriera i użyta do badania praw, podług których gazy rozchodzą się w ciałach ciekłych i na pół stałych [1]). A mianowicie, jeżeli doświadczenie trwało czas t nie przechodzący pewnéj granicy, wówczas ilość zabarwionéj wody Q, która wyszła drogą dyfuzyi z naczynia i dała miejsce czystéj wodzie, jest wyrażona przez równanie:

$$Q = \frac{2\Omega c_1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie oznaczają:

π znaną liczbę,

Ω przekrój walca,

c_1 zabarwienie wody w walcu na początku doświadczenia,

---

[1]) Zobacz: Wróblewski w Wiedmanna *Annalen*, II, (1877), p. 481.

D ilość stałą dyfuzyi wody zabarwionéj w wodzie czystéj.

Jeżeli średnie zabarwienie wody w walcu na końcu doświadczenia okazało się c_2, a objętość walca równa się V, w takim razie

$$Q = V\,(c_1 - c_2),$$

lub téż

$$Q = \Omega l\,(c_1 - c_2) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

gdzie l oznacza głębokość walca. Wstawiając tę wartość Q w równanie (1), otrzymamy

$$l\,(c_1 - c_2) = \frac{2c_1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad ,$$

zkąd wypada:

$$D = \frac{l^2 \pi}{4} \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)^2 \cdot \frac{1}{t} \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Równanie to pokazuje, że wartość liczbowa D nie zależy od sposobu, jakim będzie mierzone zabarwienie wody i że bezwzględna wartość tego zabarwienia nie potrzebuje być znaną.

Co się tyczy granicy t, to ona zależy od wartości l i D. Ścisły rachunek wykazuje, że równanie(3) da bardzo ścisły rezultat, jeżeli wartość $\frac{\pi^2 Dt}{l^2}$ nie przewyższa jedności [1]).

[1]) Błąd w wypadku wynosi około 1%, gdy $\frac{\pi^2 Dt}{l^2}$ równa się 3.

Chcąc robić doświadczenia za pomocą wyłożonéj tu metody z roztworami solnémi, potrzeba rozumieć przez c_1 i c_2 stężenie roztworu w walcu na początku i końcu doświadczenia, t. j. ilość soli, zawartą w jednostce objętości cieczy, czyli

$$\frac{m}{M} \cdot \varrho ,$$

gdzie oznaczają:

m ilość soli zawartą w ilości M cieczy,

ϱ ciężar gatunkowy cieczy.

Przez c_2 rozumie się naturalnie średnie stężenie roztworu w całym walcu.

Gdy czas już przerwać doświadczenie, wodę wyciąga się z największą ostrożnością z naczynia A. Do tego celu służy szczególnego rodzaju przyrząd. U brzegu naczynia B wypiłowany jest żłobek G i przez ten żłobek wprowadzona jest wewnątrz cieniutka rurka szklana H, kończąca się bardzo małym otworem I. Gdy się chce przerwać doświadczenie, wodę wyciąga się przez tę rurkę. Wypływa ona bardzo powoli.

Wymyślenie odpowiedniego przyrządu dla wypływania wody okazało się rzeczą bardzo trudną i wymagało zmian bardzo licznych. Przyczyna tego polega na tém, że gdy woda nawet kroplami tylko wypływa, przy opadaniu poziomu daje się zawsze spostrzedz zjawisko, które okazuje, że woda w A przez to opadanie poziomu zostaje wtłaczaną w walec, choć w nieznacznéj ilości. Jeżeli się używa zabarwionéj cieczy, to gdy poziom jéj opada, ciecz występuje u brzegów walca, jak to wyrysowano na figurze 2. Błąd ten dochodzi do swego minimum i prawie znika w for-

nie przyrządu wypływowego, jaka jest dana na rysunku.

Próby metody, wykonane z roztworami solnémi, wykazały jéj niepospolitą wyższość nad wszystkiemi metodami, dotychczas obmyślonemi. Do oznaczenia ilości stałéj dyfuzyi dla jakiéjś soli, dosyć jest, aby doświadczenie trwało trzy godziny. Rezultaty, otrzymane za pomocą téj metody z solami, nie wchodzą w zakres téj rozprawy. Autor ma nadzieję, gdy doświadczenia jego, robione w tym kierunku, zostaną ukończone, złożyć z nich Akademii przy innéj sposobności szczegółowe sprawozdanie.

§. 5.

Pozostawało więc wynaleźć tylko sposób mierzenia zabarwień.

Wszystkie kolorymetryczne metody, używane w tym celu, okazały się zanadto nieczułemi. Potrzeba było wyszukać coś czulszego.

Od lat dziesięciu uwaga badaczy jest zwrócona na pochłanianie światła przez ciała przeźroczyste i na powstające w skutek tego tak zwane widma pochłaniania, gdy się analizuje za pomocą spektroskopu promień światła, który przeszedł przez takie ciało.

Był czas, kiedy mniemano, że to pochłanianie jest ściśle proporcyjonalne do ilości ciała pochłaniającego, n. p. do ilości barwnika, którym zabarwiona jest ciecz, i Vierordt, opierając się na tém mniemaniu, starał się uzasadnić tak zwaną ilościową spektralną analizę, która z osłabienia natężenia, jakiego doznaje światło, przechodząc przez ciało pochłaniające,

wnioskuje o ilości tego ciała. Mniemanie to ostatniémi czasy zostało nieco zachwianém i być może, że zjawiska pochłaniania światła wcale nie są tak proste, jak to przypuszczano pierwéj.

Dla studyjowania kwestyj, poruszonych przez Vierordta, zbudowano dotąd trzy fotometry: 1) spektrofotometr samegoż Vierordta, 2) fotometr Glana i 3) spektrofotometr Hüfnera.

Przyrząd Vierordta, jak to pokazał Glan, opiera się na zupełnie fałszywéj zasadzie i żaden badacz, przystępujący do rozwiązania jakiéjś nowéj kardynalnéj kwestyi, nie będzie używał tego przyrządu.

Przyrząd Glana znalazł zastósowanie w astronomii. Połączony z refraktorami służy on do fotometrycznych pomiarów w obserwatoryjum w Berlinie i w astro-fizyczném obserwatoryjum pod Potsdamem. Na nieszczęście aparat ten jest bardzo rzadki, kosztuje przeszło 500 marek i w strasburskich zakładach go nie ma. W warunkach zaś, w jakich znajduje się autor, nabycie tego przyrządu własnym kosztem było niemożebném.

Autorowi więc nie pozostało nic więcéj, jak skorzystać z wielkiéj grzeczności, z jaką mu znany niemiecki farmakolog prof. Schmiedeberg pożyczył przyrządu Hüfnera. Aby wyjaśnić metodę badania, musimy rozpisać się o tym przyrządzie nieco obszérniéj.

Spektrofotometr Hüfnera [1]) ma formę zwyczajnego spektroskopu Bunsena i Kirchhoffa; składa się,

---

[1]) Kolbe's *Journal für praktische Chemie. Neue Folge.* Bd 16 (1877) p. 290.

jak i ten ostatni, z lunety, pryzmatu i rurki szparowéj. Zasada przyrządu da się skréślić w następujących kilku słowach, do większéj jasności których służy schemat, przedstawiający przecięcie pionowe przyrządu (Tab. VI fig. 3). Przed otworem szparowym *a*, znajdującym się w ognisku soczewki *b*, zwróconéj ku pryzmatowi *d*, pomieszczone jest zwierciadło stalowe *e*, ustawione względem osi rurki szparowéj *c* pod kątem polaryzacyi dla szkła. U góry w niejakiéj odległości nad tém lusterkiem znajduje się podobnież lusterko z ciemnego szkła *f*, ustawione równolegle do stalowego lustra. Promienie światła, równoległe do osi szparowéj rurki dostają się do niéj w dwojaki sposób: raz wprost przez dolną połowę szpary, a powtóre, po podwójném odbiciu się od obydwu zwierciadeł przez górną połowę szpary. W ten sposób przez pryzmat *d* przechodzą dwie wiązki promieni. Jedna składa się z naturalnego światła, druga zaś ze światła spolaryzowanego przez odbicie się od szklanego zwierciadła. W skutek tego, patrząc przez lunetę *g*, spostrzega się dwa widma położone jedno nad drugiém, z których górne utworzone jest przez światło naturalne, dolne zaś przez światło spolaryzowane. Przyrząd szparowy *h* w lunecie pozwala zakrywać widma w całości lub po części, zostawiając tylko pasek pożądanéj barwy. Górna połowa tego paska należąca do widma utworzonego przez światło naturalne, jest nie zważając na pryzmat Nicola *k* w lunecie, o którym zaraz będzie mowa, nieco jaśniejsza od dolnéj połowy paska, utworzonéj przez światło spolaryzowane. Do zrównania jasności obu połów paska służy klin kompensacyjny *i* ze szkła dymnego

(*London smoke-glass*, *Rauchglas*), wsuwający się za pomocą szczególnego mechanizmu w drogę tym promieniom światła, które mają przejść wprost przez szparę do rurki szparowéj. Szkło dymne ma tę własność, że pochłania mniéj więcéj w jednostajny sposób światło wszelkiéj barwy. Przesuwając klin przed szparą, można tedy pomniejszyć jasność górnéj połowy paska o tyle, że oko żadnéj różnicy w jasności obu połów paska dostrzedz nie może. W przyrządzie znajduje się jeszcze jedna część zasadnicza. Jestto wspomniony już pryzmat Nicolą *k*, pomieszczony wraz z soczewką *l* lunety *g* w osobnéj rurce mosiężnéj *n*, która jest wsunięta do téj lunety. Można go obracać w lunecie za pomocą rączek *ll*, opatrzonych nonijuszami, które się przesuwają po kole *m*, przytwierdzoném do lunety. Koło jest podzielone na stopnie, a nonijusz pozwala odczytywać dziesiątą część stopnia. Gdy zero nonijusza stoi na zerze koła, widmo, utworzone przez wiązkę światła spolaryzowanego, ma największą jasność. Klin kompensacyjny ustawia się dopiéro wtedy, gdy pryzmat Nicola znajduje się w tém położeniu, (t. j. gdy zero nonijusza stoi na zerze koła).

Przyrząd ten zbudowany był dla mierzenia tak zwanego współczynnika wygaszania światła (*Extinctionscoëfficient*). Pojęcie to zostało wprowadzone do nauki przez Bunsena i Roscoęgo [1]), a definicyja jego wynika z następującego wywodu [2]).

---

[1]) Poggendorffs *Annalen* Bd. 101 (1857) p. 238.

[2]) Porównaj: Hagenbach w Poggendorffs *Annalen* Bd. 141 (1870) p. 262; Vierordt: *Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse.* Tübingen 1873 p. 26.

Gdy światło pada prostopadle na powiérzchnię jakiego ciała pochłaniającego, n. p, cieczy zabarwionéj, wówczas, jak wiadomo, zmniejszenie natężenia światła po przejściu przez nieskończenie cienką warstwę tego ciała, któréj grubość oznaczymy przez ∂x, jest proporcyjonalne: 1) do grubości téj warstwy, a zatém do dx, 2) do natężenia światła J i 3) do pewnéj ilości stałéj k, która zależy od natury ciała pochłaniającego i od barwy światła. W skutek tego mamy równanie:

$$\partial J = - kJ\partial x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Całkując to równanie w granicach od $x = 0$, gdzie światło padające na ciało ma natężenie J_0, aż do x, gdzie natężenie jego stało się równém J, otrzymamy w naturalnych logarytmach

$$x = \frac{1}{k} \log \frac{J_0}{J} \ ;$$

albo

$$\frac{J_0}{J} = 10^{mkx} \quad ,$$

gdzie

$$m = \log e = 0,4342945 \ ;$$

lub téż, gdy położymy

$$mk = a \quad ,$$

otrzymamy

$$\frac{J_0}{J} = 10^{ax} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5) \ .$$

Ilość a jest współczynnik wygaszania. Bunsen i Roscoe oznaczyli ściśle tę ilość w następujący sposób. Jeżeli damy warstwie ciała pochłaniającego grubość, przy któréj

$$ax = 1 \quad ,$$

w takim razie

$$\frac{J_0}{J} = 10 \quad ,$$

lub też

$$J = \frac{1}{10} J_0 \; .$$

Zatém

$$\frac{1}{a} = x$$

jest grubością warstwy, przy któréj natężenie światła zeszło do $\frac{1}{10}$ swéj początkowéj wartości.

Możemy tedy współczynnik wygaszania światła określić w następujący sposób:

W s p ó ł c z y n n i k w y g a s z a n i a ś w i a t ł a d a n é j b a r w y d l a d a n e g o c i a ł a j e s t o d w r o t n ą w a r t o ś c i ą t é j g r u b o ś c i w a r s t w y c i a ł a , p o p r z e j ś c i u k t ó r é j ś w i a t ł o m a j u ż t y l k o j e d n ę d z i e s i ą t ą c z ę ś ć p o c z ą t k o w e g o n a t ę ż e n i a.

Ta ilość stała może być wyrażona jeszcze innym sposobem. Równaniu (5) można dać formę

$$\log J_0 - \log J = ax \log 10 = ax \quad .$$

Robiąc $J_0 = 1$, to jest przyjmując natężenie padającego światła za jednostkę, otrzymamy:

$$-\log J = ax \quad ,$$

zkąd

$$a = \frac{-\log J}{x} \quad .$$

Ponieważ J jest ułamkiem, a zatém log J jest wartością odjemną; więc $-\log J$ będzie wartością do-

datnią. Gdy x równa się jednostce długości t. j. centymetrowi

$$a = -\log J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Mierząc zatém natężenie, jakie ma jeszcze światło po przejściu przez warstwę ciała pochłaniającego grubości jednego centymetra, otrzymuje się współczynnik wygaszania światła, gdy się bierze odjemny logarytm tego natężenia.

W przyrządzie Hüfnera mierzy się ten współczynnik w następujący sposób. Ciało pochłaniające, które musi być ograniczone dwiema równoległemi powiérzchniami, stawia się przed szparą rurki szparowéj w ten sposób, że to światło, które służy do utworzenia widma niepolaryzowanego, zanim dostanie się do szpary, musi przejść przez to ciało [1]). Część więc światła odpowiednio do praw wyżéj wyłożonych i służących za podstawę równania (4) zostanie pochłonięta przez nie i widmo będzie stósownie do natury ciała zmienione. Utworzą się w niém ciemne tak zwane smugi pochłonne, charakteryzujące to ciało. Natężenie tych smug będzie zależeć od grubości warstwy pochłaniającego ciała, lub téż, jeżeli to ciało tylko zabarwia jakąś ciecz zupełnie przeźroczystą, od stężenia tego barwnika.

Przyrząd szparowy w lunecie fotometru ustawia się teraz tak, że zostawiony pasek przypada na tę część widma, w któréj znajduje się jedna

---

[1]) Gdy się używa cieczy, pomieszcza się takowe we właściwém pudełeczku szklaném. Ciecz ograniczona zostaje z obu stron taflami szkła z równoległemi powiérzchniami.

ze smug pochłonnych. Pasek utworzony tedy przez przyrząd szparowy składa się z dwóch połów nie jednakowo jasnych. Górna połowa, utworzona przez naturalne światło, przeszła przez ciało pochłaniające; jest ciemniejsza od dolnéj połowy, utworzonéj przez światło spolaryzowane przez odbicie. Obracając teraz znajdujący się w lunecie pryzmat Nicola około jego osi, można zmniejszyć natężenie dolnéj połowy paska o tyle, iż oko żadnéj różnicy między nią i górną połową nie dostrzega.

Niech kąt, o który obrócono pryzmat Nicola dla zrównoważenia jasności obu połów paska, równa się φ, wówczas, stósownie do znanego prawa Malusa, natężenie światła jeszcze przechodzącego przez ciało pochłaniające równa się $\cos^2 \varphi$ i współczynnik wygaszania wynosi

$$a = \frac{-\log \cos^2 \varphi}{x} = -\frac{2 \log \cos \varphi}{x} \quad . \quad . \quad (7)$$

gdzie x jest grubością warstwy pochłaniającéj.

Taką jest teoryja idealna przyrządu Hüfnera, t. j. teoryja, któréj urzeczywistnienie miał na widoku szanowny badacz, budując ten przyrząd.

Funkcyjonowanie tego przyrządu nie było jeszcze nigdy w ściśle naukowy sposób badane. Dla tego téż autor téj rozprawy musiał przedewszystkiém zająć się zbadaniem tegoż. Jest to dla autora rzeczą bardzo przykrą wyznać, że rezultaty tego badania wypadają w jak najniekorzystniejszy sposób dla przyrządu Hüfneea i że funkcyjonowanie jego wcale nie odpowiada założeniom teoretycznym, tak, że stosunkowa wartość tego przyrządu jest bardzo wątpliwa. Okaże się to z następującego wywodu:

Piérwszym warunkiem, jakiego wymaga teoryja przyrządu, jest światło, składające się z promieni równoległych, któreby padały dokładnie pod kątem polaryzacyi na lusterko szklane w rurce szparowéj. Warunek ten właściwie nie daje się ściśle urzeczywistnić. Badacz przy fotometrycznych pomiarach zmuszony jest zawsze posługiwać się światłem sztucznem, a zatém światłem. z którego nader trudno jest utworzyć światło, składające się wyłącznie z promieni równoległych. Autor starał się rozwiązać tę kwestyję w sposób następujący. Na lampę gazową nasadzony był walec z blachy żelaznéj z maleńkim okrągłym otworem z boku. Otwór ten, mający w średnicy koło 1 centymetra, oświecony ze środka walca przez płomień gazowy, służył jako źródło światła i pomieszczony był w ognisku soczewki, mającéj w średnicy 9 centymetrów, opatrzonéj u brzegów széroką obrączką (*diaphragma*). Odległość ogniskowa wynosiła 28 centymetrów. Ustawienie to było wykonane z taką starannością, że wiązka światła przechodząca przez soczewkę, jeszcze w odległości trzech metrów od soczewki oświecała na ustawionym cienniku okrągłą tarczę, mającą w średnicy 9 cm. Wypadało teraz ustawić fotometr w ten sposób, aby promienie były równoległe do osi rurki szparowéj i odbijały się od zwierciadła szklanego pod kątem polaryzacyi szkła. Każdy przyzna, że prawdopodobieństwo, iż to ustawienie uda się w zupełności, jest nieskończenie małe. Autorowi nie udało się ono nigdy. Przyrząd właśnie ma tę wadę, że nie ma żadnych charakterystycznych cech lub wskazówek, które dawałyby choć słabe pojęcie o tém, o ile on jest ustawiony dobrze lub źle. Otóż, gdy podług teoryi jest jedno

tylko ustawienie dobre, badacz może przyrządowi dać kilkadziesiąt ustawień, nie mając żadnych wskazówek pouczających go, które z nich jest lepsze, a które gorsze.

Skutkiem tego jest, że światło odbite od zwierciadła nie jest nigdy zupełnie spolaryzowane i że dolna połowa smugi nie zostaje zupełnie wygaszona nawet wówczas, gdy kąt φ, o który obrócono pryzmat Nicola, równa się 90°.

Z tego koniecznie wynika, że wszystkie pomiary, wykonane za pomocą przyrządu i obliczone podług teoryi przyrządu, okazują się fałszywemi. W obec tego rezultatu kwestyja: o ile światło, zupełnie spolaryzowane, przechodząc przez pryzmat tworzący widma i załamując się, zostaje zdepolaryzowaném, gra już podrzędną rolę.

Druga kardynalna wada przyrządu polega na tém, że pryzmat Nicola osadzony jest w lunecie tuż za soczewką przedmiotową. Skutkiem tego jest to, że przy obracaniu pryzmatu oba widma przesuwają się nieco w jednę lub drugą stronę. Gdy więc przyrząd szparowy został tak ustawiony, że widzimy, gdy nonijusz stoi na zerze, tylko część widma leżącą około linii Frauenhofferowskiéj D, to przy obracaniu pryzmatu Nicola w jednę stronę część widziana przesunie się nieco ku zielonéj części widma, przy obracaniu zaś w drugą stronę ku czerwonéj i oba pomiary nie są wykonywane na tém samém miejscu widma. W egzemplarzu przyrządu, którego używał autor, wada ta była w skutek fałszywego osadzenia pryzmatu Nicola rażącą. Przyrząd tedy odesłano do Tubingi do Albrechta,

mechanika, który go budował, i autor sam udał się tamże dla studyjowania na miejscu sposobów przystósowania oddzielnych części przyrządu. Usunięcie całkowite wady okazało się rzeczą niemożebną.

Trzecia wada przyrządu na tém polega, że wypadki otrzymane za pomocą tegoż, nie są zupełnie stałe. Mierząc jednę i tęż samę ilość w ciągu kilku godzin, można spostrzedz, że ilość mierzona wzrasta powoli z czasem. Okaże się to najlepiéj z następujących liczb.

Za przedmiot, pochłaniający światło wzięty był kawałek szkła barwy zielonéj, przyrząd szparowy był ustawiony na część widma stanowiącą przejście od żółtéj barwy (linija *D*) ku zielonéj. Kąt φ wynosił

piérwszego dnia:	
o 9téj wieczorem	74,°762
późniéj	75, 41
koło piérwszéj godziny w nocy	76, 133
nazajutrz:	
o 9téj wieczorem	74, 743
późniéj	75, 275
jeszcze późniéj	75, 433
o pół do drugiéj w nocy . .	75, 787
na trzeci dzień:	
o dziewiątéj wieczorem . .	74, 918
koło jedenastéj w nocy . .	75, 15

Różnic tych nie można przypisywać błędom spostrzegania. Każde oznaczenie kąta φ tu podane, jest średnią arytmetyczną z wielu oznaczeń, różniących się od siebie bardzo mało. Każde oznaczenie oddzielne jest znowu średnią z czterech ustawień pryzmatu Nicola, dwóch po jednéj i dwóch po drugiéj stronie

zera koła. Przytém jedno z każdych dwóch ustawień robi się, obracając pryzmat w kierunku od jasności do ciemności, a drugie, obracając w odwrotnym kierunku od ciemności do jasności. Gdy oko nie jest zmęczone i kąt φ nie jest mniejszy od 65° i nie jest większy od 75°, oba ustawienia (t. j. gdy przesuwamy od jasności do ciemności i od ciemności do jasności), różnią się nieraz tylko o jednę dziesiątą część stopnia [1]). Przyczyna tego ciągłego wzrastania kąta φ zdaje się polegać na działaniu temperatury na przyrząd. W warunkach, w jakich znajduje się tymczasowy zakład fizyczny w Strasburgu, autor rozprawy musiał zadawalniać się maleńką kuchenką, gdzie paląca się przez kilka godzin lampa gazowa nie mogła zostać bez wpływu na temperaturę. Używając przyrządu, wypada tedy oznaczać od czasu do czasu współczynnik wygaszania dla jakiegoś ciała niezmiennego (np. szkła kolorowego) i redukować zawsze wszystkie rezultaty do jednéj i téjże saméj miary. Zważywszy, że oznaczenie kąta φ, z którego ma być obrachowany współczynnik, potrzebuje, szczególniéj jeżeli się robi doświadczenie z cieczami, przynajmniéj 32 ustawień pryzmatu Nicola i 32-razowego oświecenia koła [2]);

---

[1]) Gdy kąt się zbliża ku 80°, pasek jest już za ciemny, gdy φ jest mniejszy od 65°, oko nie rozróżnia z dostateczną czułością natężenia i błędy obserwacyjne (w ustawianiu pryzmatu Nicola) wzrastają. W okolicach zera koła, wynoszą one nieraz już kilka lub nawet kilkanaście stopni.

[2]) Pracuje się w zupełnie ciemnym pokoju, oświecając latarką tylko nonijusz w chwili, gdy ma być zrobione odczytanie.

zważywszy nadto wynikające znużenie oka [1]): łatwo pojąć, jak mozolne są doświadczenia za pomocą przyrządu Hüfnera. Dodać do tego potrzeba, że wartości φ zależą po części od tego, jak się gaz pali w lampie. Zastąpienie lampy gazowéj lampą naftową stanu rzeczy nie polepsza. Nie bez wpływu jest także ustawienie klina kompensacyjnego.

Pozostaje jeszcze omówić najgłówniejszą wadę przyrządu, wynikającą z piérwszych dwóch wad, a mianowicie, że zabarwienia obrachowane ze współczynników wygaszania, oznaczonych przy pomocy tego aparatu, wcale nie odpowiadają rzeczywistości. Dla przykładu przytoczymy tu parę liczb.

Do wody zabarwionéj dolano tyle wody czystéj, że z piérwotnéj ilości barwnika w jednostce objętości cieczy pozostało tylko 66,77%. Ilość obrachowana ze współczynnika wygaszania, okazała się daleko większą, a mianowicie 68,813%. Przy drugiém doświadczeniu, gdy waga wskazywała 68,57%. drogą optyczną znaleziono 72,51%. Przy trzeciém rozcieńczeniu, gdy było w cieczy w rzeczywistości 67,39% piérwotnéj ilości barwnika, fotometr pokazywał 72,68%.

Ponieważ ta różnica, tak wielka między wypadkami otrzymanémi za pomocą wagi i fotometru nie może być w żaden sposób przypisywana optycznemu zachowywaniu się cieczy, potrzeba tedy było obmyśleć metodę, któraby pozwoliła, nie zważając na wszystkie

---

[1]) Oznaczenie sześciu wartości φ (biorąc na każde φ szesnaście ustawień Nicola) w ciągu 3 — 4 godzin jest już czynnością bardzo męczącą, któréj skutki dają się uczuć jeszcze nazajutrz.

te błędy fotometru i nic nie zmieniając w nim, zrobić z niego przyrząd do ścisłych pomiarów w całém znaczeniu tego słowa przydatny.

Zadanie to zostało rozwiązane jak najzupełniéj.

§. 6.

Jako barwnik do doświadczeń wybrano po wielu próbach nigrozinę (*Nigrosin*), ciało barwiące w wielkiém rozcieńczeniu wodę na kolor czarno-fijoletowy i nie ulegające żadnym zmianom znacznym pod działaniem światła [1]). Woda zabarwiona tym barwnikiem posiada tenże sam współczynnik wygaszania jeszcze po miesiącu. Barwnik ten ma jeszcze tę zaletę, że pochłania żółte promienie, a zatém pozwala robić spostrzeżenia w téj części widma, dla którego oko jest najczulsze [2]).

Ta okoliczność pozwoliła lampę gazową lub téż naftową zastąpić zwykłym palnikiem Bunsena (Bunsens *Brenner*), używanym do spektroskopowych badań, ze zwykłą perłą z sodu. Stawiałem go w ognisku soczewki, która teraz mogła być znacznie przybliżoną do fotometru.

Użycie jednobarwnego światła znosi wadę drugą przyrządu, opisaną w paragrafie poprzedzającym. Przesuwanie się widma przy obracaniu pryzmatu Nicola

---

[1]) Skład chemiczny tego barwnika nie jest dotąd dostatecznie znany.

[2]) Tak się rzecz ma przynajmniéj u niektórych osób, w szczególności u autora téj rozprawy. Toż samo znalazł dla swego oka i Lamansky (*Archiv für Ophtalmologie* 17, I. p. 129).

nie ma teraz żadnego wpływu na barwę paska, ponieważ używa się tylko jednobarwnego światła; powtóre z tegoż samego powodu można teraz szparze w rurce szparowéj (Tabl. VI fig. 3 *a*) dać wielką szérokość i przez to otrzymać w lunecie *g* pasek znacznéj szérokości, co ułatwia w wysokim stopniu porównywanie jasności obu jego połów. Jeden tylko warunek jest niezbędny, a mianowicie potrzeba, aby płomień palił się spokojnie. Osięgnąć to nie trudno, jeżeli w atmosferze panuje cisza.

Potém zabarwiono wodę nigroziną o tyle, że dla zrównoważenia jasności obu połów paska, pryzmat Nicola trzeba było obrócić o 77,7°, gdy światło przechodziło przez warstwę wody grubości jednego centymetra. Współczynnik wygaszania dla światła łamliwości linii *D* wynosił tedy 1,34312. To zabarwienie wody było przyjęte za normalne, za c_1 w równaniu (3). Następnie ciecz była rozcieńczona wodą o tyle, że zawiérała barwnika 0,8272. Kąt φ wynosił 74,662°, współczynnik wygaszania 1,15510. Aparat tedy pokazywał jako ilość barwnika $\frac{1,15510}{1,34312} = 0,86002$, a zatém ilość większą o 0,0328. Ciecz normalna została raz jeszcze rozcieńczona, tak, że zawiérała barwnika 0,6889. Kąt φ dla tego rozcieńczenia wynosił 71.375°, współczynnik wygaszania był 0,99146. Optycznie znaleziono wtedy ilość barwnika, stanowiącą 0,73814 piérwotnéj ilości, a zatém o 0,0492 większą.

Te trzy oznaczenia wystarczają zupełnie dla k a l i b r o w a n i a fotometru.

Gdy optycznie znaleziona ilość barwnika jest *m*,

aby znaleźć rzeczywistą, potrzeba dodać do m wartość n daną przez formułę:

$$n = 0{,}093 - 0{,}474\,m + 0{,}381\,m^2$$

gdzie m może być brane tylko w granicach od $m=1$ do $m = 0{,}7$. Gdy $m = 1$, $n = 0$; dla innych wartości między oznaczonemi granicami n jest zawsze ilością ujemną.

To kalibrowanie przyrządu robi badacza całkiem niezależnym 1) od wszystkich błędów przyrządu, 2) od kwestyi, na którėj opiėra się ilościowa analiza spektralna, a mianowicie: czy współczynniki wygaszania są proporcyjonalne do zabarwienia cieczy, t. j. do ilości barwnika, zawartėj w niėj, czy nie. Kalibrowanie to pozwala używać przyrządu Hüfnera, jakby przyrządu najściślejszego,

Dodać jednak wypada, że to kalibrowanie zachowuje swą wartość tylko, dopóki cały przyrząd, a mianowicie fotometr, klin, soczewka i palnik pozostają niezmiennie w tėm położeniu, w jakiėm stały w chwili, gdy kalibrowanie było uskutecznione. Najmniejsza zmiana w czėmkolwiek unicestwia całą pracę i zmusza do nowego kalibrowania. Nawet położenie perły z sodu w płomieniu palnika nie jest rzeczą dowolną, lecz musi być zawsze mniėj więcėj jednakowe. Byłoby to rzeczą zbyteczną dodawać, że kalibrowanie musi być robione dla każdėj innėj cieczy z osobna.

§. 7.

Celem niniejszėj rozprawy było opisanie metody, któraby pozwoliła przystąpić do studyjowania kwestyj, wyłożonych w piėrwszych §§ rozprawy.

Studyja te wymagać będą zapewne kilkoletniej pracy.

Otrzymane dotychczas wypadki dają się w następujący sposób sformułować:

1) woda zabarwiona nigroziną[1]) rozchodzi się w wodzie czystéj według tych samych praw, jak ciepło w ciałach stałych;

2) otrzymana przytém ilość stała dyfuzyi jest nadzwyczaj mała;

3) ilość ta nie należy do porządku ilości, charakteryzujących rozchodzenie się roztworów solnych w wodzie.

---

[1]) Z powodów, które będą wyłożone przy szczegółowym opisie tych doświadczeń, jaki autor w swym czasie ma nadzieję złożyć Akademii, woda używana do zabarwienia, brana z wodociągów miejskich, była przed użyciem przegotowana i przesączona.